

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C09D 167/00, 5/03	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/20895 (43) Date de publication internationale: 12 juin 1997 (12.06.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/BE96/00127 (22) Date de dépôt international: 5 décembre 1996 (05.12.96) (30) Données relatives à la priorité: 9501000 6 décembre 1995 (06.12.95) BE (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf l'US): UCB, S.A. [BE/BE], Avenue Louise 326, B-1050 Bruxelles (BE). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MOENS, Luc [BE/BE]; Ijsvogellan 30, B-1640 Sint-Genesius-Rode (BE). MAETENS, Daniel [BE/BE], Avenue René-Cornilhare 108, B-1080 Bruxelles (BE). LOOSEN, Patrick [BE/BE]; Kaardijk 71, B-2870 Ruisbroek (BE). LOUTZ, Jean-Marie [BE/BE]; Rue Langeveld 149A, B-1080 Bruxelles (BE). (74) Mandataire: ROELANTS, François; UCB, S.A., Dépt. D.T.B., Rue d'Anderlecht 33, B-1620 Drogenbos (BE).	(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	

(54) Title: POWDERED THERMOSETTING COMPOSITIONS FOR COATINGS

(54) Titre: COMPOSITIONS THERMODURCISSEABLES EN POUDRE POUR REVÊTEMENTS

(57) Abstract

Powdered thermosetting compositions including a binder consisting of a mixture of polyesters containing carboxyl groups, and a cross-linking agent with functional groups capable of reacting with the carboxyl groups, are disclosed. The polyesters include (a) a semi-crystalline polyester containing carboxyl groups and consisting of 85-100 mol % of 1,4-cyclohexanediol and 0-15 mol % of at least one other aliphatic and/or cycloaliphatic polyol, based on the total of alcohols, and 85-100 mol % of a straight-chain saturated dicarboxylic aliphatic acid having 4-14 carbon atoms, and 0-15 mol % of at least one other aliphatic and/or cycloaliphatic and/or aromatic polycarboxylic acid, based on the total of acids, and (b) an amorphous polyester containing carboxyl groups and consisting of 70-100 mol % of isophthalic acid and 0-30 mol % of at least one other aliphatic and/or cycloaliphatic and/or aromatic polycarboxylic acid, based on the total of acids, and 70-100 mol % of neopentylglycol and/or 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol, and 0-30 mol % of at least one other aliphatic and/or cycloaliphatic polyol, based on the total of alcohols. Said powdered thermosetting compositions are particularly useful for preparing powdered varnishes and paints, and provide coatings having remarkable weather resistance, high gloss and excellent mechanical properties.

(57) Abrégé

Compositions thermodurcissables en poudre comprenant comme liant un mélange de polyesters contenant des groupes carboxyle et d'un agent de réticulation ayant des groupes fonctionnels capables de réagir avec les groupes carboxyle. Les polyesters comprennent: (a) un polyester semi-cristallin contenant des groupes carboxyle, constitué, par rapport au total des alcools, de 85 à 100 moles % de 1,4-cyclohexanediol et de 0 à 15 moles % d'au moins un autre polyol aliphatique et/ou cycloaliphatique, et, par rapport au total des acides, de 85 à 100 moles % d'un acide aliphatique dicarboxylique saturé à chaîne linéaire ayant de 4 à 14 atomes de carbone et de 0 à 15 moles % d'au moins un autre acide polycarboxylique aliphatique, et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et (b) un polyester amorphe contenant des groupes carboxyle constitués, par rapport au total des acides, de 70 à 100 moles % d'acide isophtalique et de 0 à 30 moles % d'au moins un autre acide polycarboxylique aliphatique et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et, par rapport au total des alcools, de 70 à 100 moles % de néopentylglycol et/ou de 2-butyl-2-éthyl-1,3-propanediol et de 0 à 30 moles % d'au moins un autre polyol aliphatique et/ou cycloaliphatique. Ces compositions thermodurcissables en poudre sont particulièrement utiles pour la préparation de peintures et de vernis en poudre, elles fournissent des revêtements dont la résistance aux intempéries est remarquable, dont le brillant est élevé, et dont les propriétés mécaniques sont excellentes.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AI	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NI	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Bresil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Belarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovenie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité et Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

thermodurcissables en poudre par revêtement.

DEFINITION

La présente invention se rapporte à des compositions thermodurcissables en poudre comprenant comme liant un mélange d'un polyester amorphe contenant des groupes carboxyle, d'un polyester semi-cristallin contenant des groupes carboxyle, et d'un agent de réticulation ayant des groupes fonctionnels capables de réagir avec les groupes carboxyle de ces polyesters, et en particulier à des compositions thermodurcissables en poudre qui donnent par cuisson des revêtements très résistants aux intempéries et ayant de bonnes propriétés mécaniques.

L'invention se rapporte également à l'utilisation de ces compositions pour la préparation de peintures et vernis en poudre permettant de réaliser des revêtements de même qualité que ceux ainsi obtenus.

Les compositions thermodurcissables en poudre sont bien connues dans l'état de la technique et sont largement utilisées comme peintures et vernis pour le revêtement d'objets les plus divers. Les avantages de ces poudres sont nombreux: d'une part le problème des solvants est complètement supprimé, d'autre part les poudres sont utilisées à 100% vu que seule la poudre en contact direct avec le substrat est retenue par celui-ci, l'excès de poudre étant, en principe, intégralement récupérable et réutilisable. Il est par conséquent préférable de rapport aux compositions de revêtement se présentant sous la forme de solutions dans un solvant organique.

Les compositions thermodurcissables en poudre sont très répandues dans l'industrie dans l'industrie des appareils électroménagers, des accessoires de l'industrie automobile, etc. Elles contiennent généralement des pigments, quelques thermodurcissables, un liant de la peinture, des charges, des pigments, des catalyseurs, des additifs, etc. pour adapter leur composition à leur utilisation.

Il existe différents types de compositions thermodurcissables en poudre. Les compositions les plus connues contiennent comme liant un mélange de polymères contenant des groupes carboxyle tels qu'un polyester, un polyacrylate carboxyle et de composés époxydes comme l'acrylate de bisphénol A, les polymères acryliques contenant des groupes carboxyle, les polyacrylates, les polyacrylates.

surfaces des pigments et autres matières solides incorporant le polyester dans la formulation du film semi-cristallin. Néanmoins, la loi de Newton, la plus connue, doit être contrôlée de façon à la température de cuisson pour éviter un film tendu ayant une forme irrégulière. La réaction de réticulation conduit au durcissement sans pour autant un bon étirement du film tendu sur la surface du substrat. Il faut donc que la viscosité du polyester à l'état fondu soit suffisamment basse. En effet, une viscosité très élevée à l'état fondu empêche un bon étirement du film tendu et se traduit par une perte de la régularité et du brillant de l'enduit. Enfin, la vitesse de la réaction de réticulation de la composition à une température donnée ne peut être contrôlée qu'en faisant varier la quantité et la nature de l'agent de réticulation et du catalyseur de réticulation éventuellement utilisés.

Les divers problèmes sont résolus dans les compositions et peintures dont le liant est constitué par un polyester semi-cristallin contenant des groupes carboxyle ou des groupes hydroxyle utilisés seuls ou en mélange avec un polyester amorphe contenant des groupes carboxyle ou hydroxyle. En effet, les propriétés des polyesters semi-cristallins permettent d'éviter dans une large mesure les inconvénients précédemment décrits et de se le rendre de la température de transition vitreuse élevée de la viscosité à l'état fondu et de la réactivité des polyesters amorphes.

En premier lieu, les polyesters semi-cristallins ont un point de fusion élevé et, le cas échéant, une basse température de transition vitreuse. Cela a pour conséquence que la viscosité à l'état fondu des polyesters semi-cristallins est beaucoup plus basse que celle des polyesters amorphes de poids moléculaire comparable. Par conséquent, dans les compositions, ils sont incorporés en petites quantités, ce qui permet de les incorporer en grande quantité dans les compositions. Les polyesters semi-cristallins présentent une meilleure stabilité au stockage et à l'application, ce qui leur permet d'être utilisés dans des peintures et revêtements.

En outre, grâce à la cristallinité des polyesters, les compositions avec un agent de réticulation approprié, présentent une bonne stabilité au stockage. De plus, comparés aux polyesters amorphes, les polyesters semi-cristallins fournissent des enduits à des propriétés mécaniques améliorées.

1. 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-2-pyridyl-1H-imidazole-5-carboxamide (1) was prepared by the reaction of 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-2-pyridyl-1H-imidazole-5-carboxylic acid (2) with thionyl chloride (3) and triethylamine (4) in dichloromethane (5) at room temperature for 24 hours. The reaction mixture was then purified by column chromatography (6) and dried by azeotropic distillation (7) to give the pure compound (1).

There are two examples of this which are of interest here, one involving a non-terminating chain of words, the other a pair of words which are mutually preterminating. These examples are given below, together with the corresponding cylinders and the corresponding chain of cylinders. The cylinders are indexed according to the order in which they are constructed, and the chain of cylinders is indexed according to the order in which they are constructed.

[illegible]

carbone, et les aliphatiques linéaires ayant 4 à 12 atomes de carbone, et éventuellement des tri- ou tétra-aryles, les di-aryles ayant au moins un atome de carbone, et un atome d'oxygène ou d'hydroxyle de préférence, de préférence, le polyester est constitué de plus de 4 moles de l'acide 1,12-décanediolique pour les moles d'acides, et de plus de 9 moles de l'acide hexanediolique pour les moles de polyols;

- le polyester linéaire saturé de préférence, le polyester est éventuellement constitué d'acide téréphtalique et de neopentylglycol, avec un peu de triméthylolpropane, et il possède un indice d'acidité et d'hydroxyle de 10 à 80;

ou un agent de ramification qui, pour les polyesters contenant des groupes carboxyles, est le 2-hydroxyéthyl adipate ou le triisopropylsuccinate;

- Par ses propriétés de plastifiant, le polyester semi-cristallin présent dans les compositions thermoplastiques en poudre décrits dans cette demande de brevet permet d'obtenir des revêtements ayant une meilleure apparence générale brillante, égalise le surface, donne une peau d'orange et une meilleure flexibilité en verre, la stabilité au stockage de ces compositions n'est pas réduite par la présence de ce polyester semi-cristallin.

La demande de brevet international PCT W 96/0141 concerne des compositions thermoplastiques en poudre pour revêtement, constituées d'un polyester semi-cristallin linéaire saturé constitué d'acide

- 1,6-hexanediolcarboxylique et de diols ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 4 à 12, le 1,4-butanol, l'acide adipique de préférence, le polyester possède une température de fusion allant de 40 à 120°C, et un indice d'acidité et d'hydroxyle de 20 à 80;

ou un polyester saturé aliphatique constitué d'acide

1,6-hexanediolcarboxylique et de diols linéaires saturés de préférence, le 1,4-bis(hydroxyméthyl)-2,2,4,4-tétraméthyl-5,5-diméthyl-3-hexanediol, le 1,4-bis(hydroxyméthyl)-2,2,4,4-tétraméthyl-5,5-diméthyl-3-hexanediol, le polyester possède une température de transition vitreuse allant de 40 à 120°C, et un indice d'acidité et d'hydroxyle de 20 à 80;

ou un agent de ramification qui, pour les polyesters constitués de groupes carboxyles, est le 2-hydroxyéthyl adipate ou le triisopropylsuccinate;

1. The first step in the process of the development of a new product is the identification of the market need. This is done by conducting market research, which involves gathering information about the current market, the needs and preferences of potential customers, and the competitive landscape. This information is then used to develop a product concept that addresses the identified market need.

1. THE STATE OF TEXAS, County of EL PASO, do hereby certify that the foregoing is a true and correct copy of the original as the same appears in the records of the County Clerk of said County.

[illegible][illegible]

- a) un polyester semi-cristallin contenant des groupes carboxyle entrant par rapport au total des acides, de 75 à 100 moles) d'acide hexaméthylèneadipique et de 0 à 15 moles) d'un au moins un autre poly(al)carboxylique et/ou poly(al)phatique, et entrant par rapport au total des acides, de 25 à 100 moles) d'un acide aliphatique dicarboxylique nature à chaîne linéaire ayant de 4 à 14 atomes de carbone et de 0 à 15 moles) d'au moins un autre acide polycarboxylique aliphatique, et ou cycloaliphatique et ou aromatique, et
- b) un polyester amorphe contenant des groupes carboxyle entrant par rapport au total des acides, de 75 à 100 moles) d'acide isophthalique et de 0 à 5 moles) d'au moins un autre acide polycarboxylique aliphatique, et ou cycloaliphatique et ou aromatique, et entrant par rapport au total des acides, de 0 à 25 moles) de neopentylglycol et ou de 1-hydroxy-1-éthyl-2-propeneméthanol et ou de 0 à 25 moles) d'au moins un autre poly(al)carboxylique et/ou poly(al)phatique.

Les polyesters semi-cristallins contenant des groupes carboxyle entrant dans les compositions thermofusibles conformes à l'invention présentent un indice d'acide de 15 à 35 mg de KOH/g, de préférence de 15 à 40 mg de KOH/g.

- 3 Les polyesters semi-cristallins contenant des groupes carboxyle présentent en outre les caractéristiques suivantes:

- un poids moléculaire moyen en nombre compris entre 100 000 et 200 000, de préférence entre 150 000 et 180 000;
- un point de fusion bien défini compris entre 110 et 140 °C, déterminé par calorimétrie à balayage différentiel ou DSC selon la norme ASTM D 3411 avec une vitesse de chauffage de 10 °C/minute;
- une température de transition vitreuse allant de 10 à 50 °C selon la norme ASTM D 3411 avec une vitesse de chauffage de 10 °C/minute;
- une viscosité à l'état fondu de 0,5 à 1,00 mPa.s mesurée à 270 °C au viscosimètre concentrique comme pour le polyméthacrylate de méthyle selon la norme ASTM D 4287-95.

- Le constituant acide du polyester semi-cristallin conforme aux compositions thermofusibles conformes à la présente invention, entrant de 75 à 100 moles) d'un acide dicarboxylique aliphatique nature à chaîne linéaire ayant de 4 à 14 atomes de carbone, tels que des exemples des acides qui peuvent être dérivés d'un diacide aliphatique aliphatique, d'un acide aliphatique, d'un acide phénolique, d'un acide

The "nationalist" school of thought, particularly prevalent in the
 countries of the East, has been a major factor in the development of
 the "nationalist" school of thought. This school of thought has been
 particularly prevalent in the countries of the East, where it has been
 a major factor in the development of the "nationalist" school of
 thought. This school of thought has been particularly prevalent in the
 countries of the East, where it has been a major factor in the
 development of the "nationalist" school of thought. This school of
 thought has been particularly prevalent in the countries of the East,

1. 2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92,93,94,95,96,97,98,99,100,101,102,103,104,105,106,107,108,109,110,111,112,113,114,115,116,117,118,119,120,121,122,123,124,125,126,127,128,129,130,131,132,133,134,135,136,137,138,139,140,141,142,143,144,145,146,147,148,149,150,151,152,153,154,155,156,157,158,159,160,161,162,163,164,165,166,167,168,169,170,171,172,173,174,175,176,177,178,179,180,181,182,183,184,185,186,187,188,189,190,191,192,193,194,195,196,197,198,199,200,201,202,203,204,205,206,207,208,209,210,211,212,213,214,215,216,217,218,219,220,221,222,223,224,225,226,227,228,229,230,231,232,233,234,235,236,237,238,239,240,241,242,243,244,245,246,247,248,249,250,251,252,253,254,255,256,257,258,259,260,261,262,263,264,265,266,267,268,269,270,271,272,273,274,275,276,277,278,279,280,281,282,283,284,285,286,287,288,289,290,291,292,293,294,295,296,297,298,299,300,301,302,303,304,305,306,307,308,309,310,311,312,313,314,315,316,317,318,319,320,321,322,323,324,325,326,327,328,329,330,331,332,333,334,335,336,337,338,339,340,341,342,343,344,345,346,347,348,349,350,351,352,353,354,355,356,357,358,359,360,361,362,363,364,365,366,367,368,369,370,371,372,373,374,375,376,377,378,379,380,381,382,383,384,385,386,387,388,389,390,391,392,393,394,395,396,397,398,399,400,401,402,403,404,405,406,407,408,409,410,411,412,413,414,415,416,417,418,419,420,421,422,423,424,425,426,427,428,429,430,431,432,433,434,435,436,437,438,439,440,441,442,443,444,445,446,447,448,449,450,451,452,453,454,455,456,457,458,459,460,461,462,463,464,465,466,467,468,469,470,471,472,473,474,475,476,477,478,479,480,481,482,483,484,485,486,487,488,489,490,491,492,493,494,495,496,497,498,499,500,501,502,503,504,505,506,507,508,509,510,511,512,513,514,515,516,517,518,519,520,521,522,523,524,525,526,527,528,529,530,531,532,533,534,535,536,537,538,539,540,541,542,543,544,545,546,547,548,549,550,551,552,553,554,555,556,557,558,559,560,561,562,563,564,565,566,567,568,569,570,571,572,573,574,575,576,577,578,579,580,581,582,583,584,585,586,587,588,589,590,591,592,593,594,595,596,597,598,599,600,601,602,603,604,605,606,607,608,609,610,611,612,613,614,615,616,617,618,619,620,621,622,623,624,625,626,627,628,629,630,631,632,633,634,635,636,637,638,639,640,641,642,643,644,645,646,647,648,649,650,651,652,653,654,655,656,657,658,659,660,661,662,663,664,665,666,667,668,669,670,671,672,673,674,675,676,677,678,679,680,681,682,683,684,685,686,687,688,689,690,691,692,693,694,695,696,697,698,699,700,701,702,703,704,705,706,707,708,709,710,711,712,713,714,715,716,717,718,719,720,721,722,723,724,725,726,727,728,729,730,731,732,733,734,735,736,737,738,739,740,741,742,743,744,745,746,747,748,749,750,751,752,753,754,755,756,757,758,759,760,761,762,763,764,765,766,767,768,769,770,771,772,773,774,775,776,777,778,779,780,781,782,783,784,785,786,787,788,789,790,791,792,793,794,795,796,797,798,799,800,801,802,803,804,805,806,807,808,809,810,811,812,813,814,815,816,817,818,819,820,821,822,823,824,825,826,827,828,829,830,831,832,833,834,835,836,837,838,839,840,841,842,843,844,845,846,847,848,849,850,851,852,853,854,855,856,857,858,859,860,861,862,863,864,865,866,867,868,869,870,871,872,873,874,875,876,877,878,879,880,881,882,883,884,885,886,887,888,889,890,891,892,893,894,895,896,897,898,899,900,901,902,903,904,905,906,907,908,909,910,911,912,913,914,915,916,917,918,919,920,921,922,923,924,925,926,927,928,929,930,931,932,933,934,935,936,937,938,939,940,941,942,943,944,945,946,947,948,949,950,951,952,953,954,955,956,957,958,959,960,961,962,963,964,965,966,967,968,969,970,971,972,973,974,975,976,977,978,979,980,981,982,983,984,985,986,987,988,989,990,991,992,993,994,995,996,997,998,999,1000,1001,1002,1003,1004,1005,1006,1007,1008,1009,1010,1011,1012,1013,1014,1015,1016,1017,1018,1019,1020,1021,1022,1023,1024,1025,1026,1027,1028,1029,1030,1031,1032,1033,1034,1035,1036,1037,1038,1039,10

[illegible]

the polyesters described. Element des is also called xyl-
indendent in some of the literature. See references.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY
540 EAST 57TH STREET
CHICAGO, ILLINOIS 60637

THE following table shows the number of persons who were 15 years of age and over in 1900, and the number of persons 15 years of age and over in 1910, by race and sex.

Le constituant acide du polyester amorphe utilisé dans les compositions thermoplastiques pour films est représenté schématiquement par la formule suivante :

[illegible][illegible]

Dans les deux autres contenants à l'intérieur du bidon n° 1, il y a 45 g de préférence 1, et 3 parties en poids de préférence de tétraéthylène contenant 10 g de groupement carboxylique et 1 g de préférence 2, et 3 parties en poids de préférence d'acide succinique avec groupement carboxylique par rapport au tétraéthylène.

polyester-amine copolymers, which are also known as poly-
amides, are formed by the reaction of a dicarboxylic acid with
a diamine. The resulting polymer is a linear chain of alternating
ester and amide groups. The properties of these polymers depend
on the specific monomers used and the reaction conditions. They
are generally strong, tough, and resistant to heat and chemicals.
Polyester-amine copolymers are used in a wide variety of
applications, including fibers, films, and coatings. They are
also used in the production of plastic bottles and other
containers. The reaction between a dicarboxylic acid and a
diamine is a condensation reaction, which means that water is
eliminated as the polymer chain grows. The resulting polymer
has a repeating unit that consists of an ester group and an
amide group. The properties of the polymer can be tailored by
choosing different monomers and reaction conditions. For example,
the use of aromatic dicarboxylic acids and diamines can result
in polymers that are highly resistant to heat and chemicals.
On the other hand, the use of aliphatic dicarboxylic acids and
diamines can result in polymers that are more flexible and
easier to process. The reaction between a dicarboxylic acid and
a diamine is a fundamental reaction in polymer chemistry, and
it is used to produce a wide variety of important polymers.

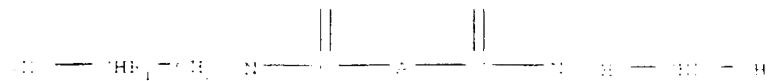
The first and largest collection of the artist's sketches is
 made up of small, simple drawings of people, animals, and
 objects, many of which are done in a very simple, almost
 childlike style. These sketches are often done in pencil
 or light ink, and they show a clear sense of movement
 and rhythm. The artist's use of line is particularly
 strong, and he often uses simple, bold strokes to
 create a sense of form and volume. The sketches are
 often done in a very quick, almost instinctive
 manner, and they show a clear sense of the artist's
 own personality and style. The sketches are often
 done in a very simple, almost childlike style, and
 they show a clear sense of movement and rhythm. The
 artist's use of line is particularly strong, and he
 often uses simple, bold strokes to create a sense of
 form and volume. The sketches are often done in a
 very quick, almost instinctive manner, and they show
 a clear sense of the artist's own personality and style.

[illegible][illegible][illegible]

[illegible][illegible]

best computer languages have evolved with temperature variations in the environment. In moving from the low-temperature systems to the warm ones, for example, a polycondensate is being produced at lower temperatures and the bonds are more stable. The PT-100 can be used to monitor the stability of the reaction. For example, available PT-100s are in stock at 100°C.

Les hydroxyalcoylamines qui correspondent au principe de la présente invention sont des hydroxyalcoylamines de type par exemple ceux cités dans la demande de brevet internationale PCT/WO 82/01474 et répondant à la formule générale



same respective figures for the total supply of minerals and fuel stored in
Siberia, 1970.

A representative treatment regimen of the systemic
antiparasitic drug ivermectin.

The following are the N.M.R. spectra obtained by hyperpolarizing the samples described in Table I at 70°K. by irradiation with EPR.

1. The first hypothesis states that the amount of time spent on a task is directly proportional to the complexity of the task. This hypothesis is based on the idea that more complex tasks require more time to complete.

2. The second hypothesis states that the amount of time spent on a task is directly proportional to the number of steps involved in the task. This hypothesis is based on the idea that each step in a task takes a certain amount of time to complete.

3. The third hypothesis states that the amount of time spent on a task is directly proportional to the number of people involved in the task. This hypothesis is based on the idea that more people working on a task can complete it faster.

4. The fourth hypothesis states that the amount of time spent on a task is directly proportional to the number of resources available for the task. This hypothesis is based on the idea that more resources can be used to complete a task faster.

5. The fifth hypothesis states that the amount of time spent on a task is directly proportional to the number of obstacles encountered during the task. This hypothesis is based on the idea that more obstacles can slow down the progress of a task.

NORTH AMERICAN CHEMICAL, INC.

1. The first paragraph of the first article of the Constitution of the United States provides that "Congress shall have the power to regulate commerce with foreign nations, among the several States, and with the Indian Tribes." This power is one of the enumerated powers of Congress, and it is one of the most important of them. It is a power which has been exercised by Congress from the very beginning of the Government, and it is a power which has been exercised by Congress in many different ways. It is a power which has been exercised by Congress in many different ways, and it is a power which has been exercised by Congress in many different ways.

[illegible]

play during" while temperature decreased to 60 degrees Fahrenheit.

Les 12 millions et demi en position sont destinés à être répartis
partiellement pour une application à une 1^{re} tranche de 100 millions pour les
réintégrations d'allocataires. Les 12 millions par la deuxième tranche, ainsi
qu'un dépôt en 1^{re} tranche qui paraît appliqué à une partie des versements, sont
élevés au triple de la tranche finale. L'Etat se borne à verser 12 millions
à l'Etat. Les 12 millions de la 1^{re} tranche sont versés à l'Etat, les 12 millions
de la 2^e tranche sont versés à l'Etat, les 12 millions de la 3^e tranche sont versés à l'Etat.

[illegible]

Dans l'opération décrite dans l'exemple 1, on peut remplacer le glycol par :

Exemple 10 :

Glycol : d'un polyester amorphe contenant des groupes carboxyle ou un acide.

Dans un ballon à quatre cols équipé d'un agitateur, d'une colonne de distillation reliée à un condenseur refroidi à l'eau, d'un tube d'admission d'azote et d'un thermomètre connecté à un thermoregulateur, on introduit 400,6 parties de neopentylglycol et 12,7 parties de triméthylolpropane. Le contenu du ballon est chauffé jusqu'à environ 120°C, sous agitation et sous courant d'azote, et on y ajoute alors 114,7 parties d'acide isophtalique et 1,1 parties de triéthylamine comme catalyseur. On chauffe le mélange en agitant jusqu'à une température d'environ 210°C. L'eau formée commence à distiller vers 180°C. Lorsque la distillation sous la pression atmosphérique s'arrête, on établit progressivement un vide de 50 mm Hg.

Après trois heures de chauffage à 210°C et sous 50 mm Hg, on refroidit le mélange à 180°C, puis l'on vide le ballon alors que le polyester est encore à l'état fondu et on laisse refroidir. Le polyester amorphe contenant des groupes carboxyle ainsi obtenu présente les caractéristiques suivantes :

indice d'acidité	62 mg de KOH/g
indice d'hydroxyle	3 mg de KOH/g
viscosité intrinsèque (25°C)	4,1 centipoise
η_{sp}/C (DMSO, 25°C, min)	49 cc

déterminée par calorimétrie à balayage différentiel à 100°C, avec une vitesse de chauffage de 10°C par minute.

Exemple 11 :

Glycol : d'un polyester amorphe contenant des groupes carboxyle ou un acide.

Dans la même opération de l'exemple 1, on fait réagir 400 parties de neopentylglycol, 12,7 parties de triméthylolpropane, 114,7 parties d'acide isophtalique, 147,7 parties d'acide terephthalique et 1,1 parties de triéthylamine comme catalyseur. Le polyester amorphe ainsi obtenu ainsi obtenu présente les caractéristiques suivantes :

de 1,4-cyclohexanediole et 1,4-cyclohexanediole. Après une nuit de réaction, le mélange est polymérisé. Le produit est un polyester.

Exemple 4a 2

Synthèse d'un polyester semi-cristallin contenant des groupes carboxyle en fin de chaîne.

Dans le même réacteur qu'à l'exemple 4a 1, on place un mélange de 10,5 parties de 1,4-cyclohexanediole, 10,4 parties de bisphénol A, 10,4 parties d'acide adipique et 0,5 parties de trioxane de méthyle et on chauffe le mélange réactionnel sous agitation et sous vide jusqu'à une température d'environ 140°C, à laquelle le mélange réactionnel commence à distiller. On continue graduellement la chauffe jusqu'à la température de 180°C. Lorsque la distillation a commencé, on introduit 0,5 parties de bisphénol A, 0,5 parties de phtalate de méthyle et 0,5 parties de trioxane de méthyle dans le mélange réactionnel, que l'on place à nouveau sous vide de 50 mm Hg. Après deux heures sous cette pression et à 180°C, le polyester obtenu présente les caractéristiques suivantes :

	indice d'acide	11,4 mg de KOH/g
1.	indice d'hydroxyle	1,8 mg de KOH/g
	viscosité intrinsèque	0,4 dl/g (DMF)
	viscosité intrinsèque	0,4 dl/g
	température de fusion DSC	115°C

Le polyester semi-cristallin obtenu est un polyester amorphe et cristallin. Le produit est polymérisé à 180°C pendant 2 heures. Après une heure d'agitation, le polyester obtenu contient dans le produit.

Exemple 4a 3

Synthèse d'un polyester amorphe et d'un polyester semi-cristallin contenant des groupes carboxyle.

On a préparé un polyester amorphe et semi-cristallin. Le polyester amorphe est un exemple d'un polyester amorphe et cristallin. Le polyester amorphe est un exemple d'un polyester amorphe et cristallin. Le polyester amorphe est un exemple d'un polyester amorphe et cristallin.

Le tableau 1 ci-dessous indique la nature et les quantités des réactifs utilisés dans les exemples 4a 1 à 4a 3. Les indices d'acide et d'hydroxyle sont indiqués dans le tableau 2 ci-dessous.

the first step, the reaction of the starting material with the reagent is carried out in a solvent which is not a strong hydrogen bond donor. The reaction is carried out in a solvent which is not a strong hydrogen bond donor. The reaction is carried out in a solvent which is not a strong hydrogen bond donor.

The reaction is carried out in a solvent which is not a strong hydrogen bond donor. The reaction is carried out in a solvent which is not a strong hydrogen bond donor. The reaction is carried out in a solvent which is not a strong hydrogen bond donor.

HEX	1,4-cyclohexanediol
IMP	triethylamine
NEP	neopentylalcohol
BPT	tert-butyl alcohol
HIN	hydroxyisobutyl alcohol
AAI	acetic anhydride
Alc	acetic anhydride

Tableau I

	Polystyrène amorphes			Polystyrène semi-cristallins		
	T	ΔT	ΔT_c	T	ΔT	ΔT_c
601	144.3	5.9	41.3	147.4		
602	141.7	6.8	42.3			
603			42.3			
604				147.4		
605	141.9	6.8	42.3			
606						
607						
608						
609						
610						
611						
612						
613						
614						
615						
616						
617						
618						
619						
620						
621						
622						
623						
624						
625						
626						
627						
628						
629						
630						
631						
632						
633						
634						
635						
636						
637						
638						
639						
640						
641						
642						
643						
644						
645						
646						
647						
648						
649						
650						
651						
652						
653						
654						
655						
656						
657						
658						
659						
660						
661						
662						
663						
664						
665						
666						
667						
668						
669						
670						
671						
672						
673						
674						
675						
676						
677						
678						
679						
680						
681						
682						
683						
684						
685						
686						
687						
688						
689						
690						
691						
692						
693						
694						
695						
696						
697						
698						
699						
700						

la température de 100°C.

Après refroidissement, on obtient un produit blanc cristallin qui se dissout dans le chloroforme.

On dissout dans le chloroforme le produit obtenu à l'étape précédente. On chauffe à la température de 100°C pendant 2 heures. On refroidit et on ajoute le tétrahydrofur. On centrifugue la partie insoluble. La partie soluble est bien cristalline. On dissout la réaction dans le chloroforme avec agitation. Après un moment, on ajoute la quantité appropriée de tétrahydrofur. On dissout et on le précipite dans le tétrahydrofur. On obtient ainsi un polyester contenant des groupes carboxyle qui présente les caractéristiques suivantes:

indice d'acide	100,00 KBr/g
indice d'hydroxyle	100,00 KBr/g
viscosité intrinsèque	0,10 dl/g

On précipite dans le tétrahydrofur le produit obtenu à l'étape précédente. La partie insoluble est dissoute dans le chloroforme. On chauffe à la température de 100°C pendant trois heures. Quand le mélange réactionnel est transparent, on le place sous un vide de 5 mm Hg et on le maintient à 100°C pendant quatre heures. On le refroidit. On obtient ainsi un polyester amorphe contenant des groupes carboxyle qui présente les caractéristiques suivantes:

indice d'acide	100,00 KBr/g
indice d'hydroxyle	100,00 KBr/g
viscosité intrinsèque	0,10 dl/g
Ch. fond. (°C)	100

Le polyester est dissout dans le chloroforme. On ajoute la partie de polymère tétrahydrofur-insoluble. Après une heure d'agitation, le polyester est récupéré.

Le polyester amorphe contenant des groupes carboxyle est dissout dans le chloroforme. On chauffe à la température de 100°C pendant 2 heures. On refroidit et on ajoute le tétrahydrofur. On centrifugue la partie insoluble. La partie soluble est bien cristalline. On dissout la réaction dans le chloroforme avec agitation. Après un moment, on ajoute la quantité appropriée de tétrahydrofur. On dissout et on le précipite dans le tétrahydrofur. On obtient ainsi un polyester contenant des groupes carboxyle qui présente les caractéristiques suivantes: indice d'acide 100,00 KBr/g; indice d'hydroxyle 100,00 KBr/g; viscosité intrinsèque 0,10 dl/g; Ch. fond. (°C) 100.

Exemple 11 - semi cristallin

Le polyester semi cristallin contenant des groupes carboxyle est obtenu de la façon suivante :

1. Dans le même réacteur que l'exemple 1, on charge 450 g parties de cyclohexanediol pur, on chauffe à 150°C, on ajoute alors 179 g parties d'acide terephthalique et 315 parties de trioctoate de n-butyl-tain. On poursuit la réaction à 235°C sous pression atmosphérique, jusqu'à ce que 95% de la quantité théorique d'eau de réaction a été distillée. On obtient ainsi un polyester contenant des groupes hydroxyle qui présente les caractéristiques suivantes :

indice d'acide	5 mg KOH/g
indice d'hydroxyle	53 mg KOH/g
viscosité 20°C à 0,5 g	100 mPa.s

2. Le polyester obtenu au premier stade maintenu à 230°C, on ajoute 100 g parties d'acide terephthalique, on chauffe à 150°C, la réaction est poursuivie à 235°C. Après deux heures à cette température, on ajoute 100 parties de phosphite de tributyle au mélange réactionnel, et on place ce dernier sous un vide de 50 mm Hg. Deux heures plus tard à la même température, on obtient un polyester semi cristallin contenant des groupes carboxyle qui présente les caractéristiques suivantes :

indice d'acide	12 mg KOH/g
indice d'hydroxyle	50 mg KOH/g
viscosité 20°C à 0,5 g	110 mPa.s
tr. 100°C à 0,5 g/min	29°C
tr. 100°C à 1 g/min	31°C

Le polyester est refroidi à 15°C, et on y ajoute 2 parties de Tinuvin 111, 10 parties de Tinuvin 119 et 10 parties de Tinuvin 122. Après une heure sans agitation, le polyester est isolé.

Le polyester semi cristallin contenant des groupes carboxyle obtenu à titre de comparaison est obtenu dans le même état que le précédent par exemple par la décarboxylation de l'acide terephthalique. Comparativement aux polyesters cristallins utilisés dans les exemples précédents, le polyester obtenu par la présente invention est caractérisé en outre par une teneur en quantité largement prépondérante des 1,4-cyclohexanediol dans les polyesters semi cristallins de cette invention. Par ailleurs, le polyester obtenu par la présente invention est caractérisé

Exemple 11.

Préparation de compositions thermosensibilisées en poudre.

A partir des polyesters saturés dans les exemples 1 à 10, on prépare une série de poudres utilisables pour la fabrication de revêtements selon les deux formulations différentes suivantes: l'une de couleur blanche (PAL 9010) (formulation A) et l'autre de couleur brun foncé (PAL 9014) (formulation B).

10	A) Liant	600,0 parties
	Dioxyde de titane (1)	100,0 parties
	Blanc Fix F (2)	100,0 parties
	Agent régulateur de fluidité (3)	10,0 parties
	Benzoin	1,0 parties
15	B) Liant	614,0 parties
	Bayvermax 131 (4)	45,0 parties
	Bayvermax 3419 (5)	140,0 parties
	FW 2 (6)	11,0 parties
	Agent régulateur de fluidité (3)	10,0 parties
20		
	(1) Kronos 2313 (KRONOS)	
	(2) TACHTLEREN	
	(3) RHEINOW PVB (WIELSE)	
	(4) BAYER	
25		
	(5) (DEGUSSA)	

26 Le liant de ces formulations contient toujours l'agent de
27 polymérisation, ainsi que, soit un mélange de polyester amorphe et de
28 polyester semi-cristallin selon l'invention, compositions 14 à 16,
29 soit, pour comparaison, un polyester amorphe seul ou un mélange avec
30 un polyester semi-cristallin comparatif de compositions 17 à 19, comme
31 indiqué dans le tableau II.

32 L'agent de polymérisation est l'isocyanurate de triéthylamine pour
33 les compositions 14 à 16 et 17 à 19 et l'indol pour les compositions
34 hydroxyalkylamide pour la composition 13 et un composé oxydant pour la
35 composition 10.

36 Pour la préparation des compositions en poudre, on mélange un
37 polyester amorphe et un polyester semi-cristallin ou un mélange d'un et
38 des deux polyesters avec le liant et les autres ingrédients indiqués
39 dans le tableau II. Le mélange est tamisé pour éliminer les agglomérats.

TABLE III

n	Type de formulation	Polyester insoluble	Proportion de matériau	Proportion de matériau	Accélérateur	Agent de formulation
		Ex. n°	quantité	Ex. n°	quantité	
14	A	1	390,6	8	167,4	-
15	A	1	448,8	9a	113,2	-
16	A	1	456,1	9a	104	1,0
17	A	2	446,4	8	113,2	1,1
18	A	4	446,4	8	113,2	1,1
19	A	5	434,7	8	108,2	-
20a	A	5	437,7	9a	109,4	-
20b	A	5	465,7	9a	80,1	-
21	A	5	432,7	9	108,2	-
22	A	6	448,8	9a	113,2	-
23	A	7	476,1	9a	84,0	-
24	B	1	523,4	9a	124,3	1,1
25	B	1	495,1	9a	113,2	-
26	B	1	423,5	9a	113,2	-
27a1	A	10	558,8	-	-	-
27a2	B	10	447,7	-	-	-
28a1	B	1	433,4	11	114,7	-
28a2	B	1	435,6	11	113,2	-
29a1	A	1	548,1	-	-	-
29a2	B	1	447,7	-	-	-
30a1	A	1	476,1	12	84	1,1
30a2	A	1	476,1	12	84	1,0
31a1	B	1	476,1	12	113,2	1,1
31a2	B	1	476,1	12	113,2	-

1. L'acide dicarboxylique préparé par le procédé de comparaison

2. L'hydroxydicarboxylique préparé par le procédé de la comparaison 1 (NBA-DMIV)

3. L'hydroxydicarboxylique préparé par le procédé de la comparaison 2 (NBA-DMIV)

4. L'acide dicarboxylique préparé par le procédé de la comparaison 1 (NBA-DMIV)

1. *Chlorophyll a* (Chl *a*)

Figure 1. The effect of the concentration of the *Agrobacterium* suspension on the transformation efficiency of *Agrobacterium* strains.

Le réfrigérateur est réglé à 4°C. Les deux flacons de 100 ml de sang sont conservés au réfrigérateur. L'animal est anesthésié par l'administration intraveineuse de 10 mg/kg de pentobarbital. La température rectale est maintenue à 37°C par un réchauffeur à infrarouge. Le sang est prélevé dans un flacon stérile et conservé à 4°C. Le sang est centrifugé à 1500 g pendant 10 minutes. Le plasma est séparé et conservé à -20°C. Le plasma est analysé par spectrophotométrie.

1. *Phragmites* (Common Reed)

[illegible]

14-00000 - Florence is daughter of John and Mary Ann (McCarthy) Harrington.
Florence married Walter Winkler.

1. Tenir l'anneau de compensation flexionnel en mouvement et placer sur un mandrin rotatif de 100 mm. (voir la norme ASTM D511)

2. La norme donne la valeur obtenue dans les conditions d'essai
préconisées, selon la norme ISO 1914.

In certe, nessuno ha mai visto la ricostruzione di una struttura del tipo
 di quella che AUTM 10124

La valeur de la variable Y est la somme des valeurs de la variable X multipliées par la probabilité de la variable X .

Tableau III

Tempo	Brilliant	Laforet	Manman	Emm. Trichsen	no	no
min	min	min	min	min	min	min
1	1	rayon			rayon	rayon
14	88	2H	passe	10,1	160	160
15	88	H	passe	10,1	160	160
16	90	H	passe	10,1	160	160
17	90	H	passe	10,1	160	160
18	92	H	passe	10,1	160	160
19	93	2H	passe	10,1	160	160
20a	94	H	passe	10,1	160	160
20b	92	2H	passe	10,1	160	160
21	95	2H	passe	10,1	160	160
22	95	H	passe	10,1	160	160
23	96	H	passe	10,1	160	160
24	96	H	passe	10,1	160	160
25	96	H	passe	10,1	160	160
26	97	H	passe	10,1	160	160
27a10	97	H	passe	10,1	160	160
28a10	98	H	passe	10,1	160	160
29a10	98	H	passe	10,1	160	160
30a10	98	H	passe	10,1	160	160
31a10	98	H	passe	10,1	160	160
32a10	98	H	passe	10,1	160	160
33a10	98	H	passe	10,1	160	160
34a10	98	H	passe	10,1	160	160
35a10	98	H	passe	10,1	160	160
36a10	98	H	passe	10,1	160	160

10 composition: 100% de polyéthylène.

11 composition: 100% de polyéthylène.

12 composition: 100% de polyéthylène.

13 composition: 100% de polyéthylène.

14 composition: 100% de polyéthylène.

15 composition: 100% de polyéthylène.

16 composition: 100% de polyéthylène.

17 composition: 100% de polyéthylène.

18 composition: 100% de polyéthylène.

19 composition: 100% de polyéthylène.

20 composition: 100% de polyéthylène.

21 composition: 100% de polyéthylène.

22 composition: 100% de polyéthylène.

23 composition: 100% de polyéthylène.

24 composition: 100% de polyéthylène.

25 composition: 100% de polyéthylène.

26 composition: 100% de polyéthylène.

27 composition: 100% de polyéthylène.

28 composition: 100% de polyéthylène.

29 composition: 100% de polyéthylène.

30 composition: 100% de polyéthylène.

31 composition: 100% de polyéthylène.

32 composition: 100% de polyéthylène.

33 composition: 100% de polyéthylène.

34 composition: 100% de polyéthylène.

35 composition: 100% de polyéthylène.

36 composition: 100% de polyéthylène.

Tableau IV

Variation du brillant ΔL^* en fonction du temps

	numero de la composition selon l'exemple 14							
Heures	24	25	26	28	30	32	34	36
00	100	100	100	100	100	100	100	100
100	100	100	100	99	99	100	99	99
400	100	100	100	99	99	100	99	99
600	100	100	100	99	99	99	99	99
800	100	100	100	99	99	100	99	99
1000	100	100	100	99	99	99	99	99
1100	100	100	100	99	99	99	99	99
1400	100	100	100	99	99	99	99	99
1600	100	100	100	99	99	99	99	99
1800	100	100	100	99	99	99	99	99
2000	100	100	100	99	99	99	99	99
2200	100	100	100	99	99	99	99	99
2400	100	100	100	99	99	99	99	99
2600	100	100	100	99	99	99	99	99
2800	100	100	100	99	99	99	99	99
3000	100	100	100	99	99	99	99	99
3200	100	100	100	99	99	99	99	99
3400	100	100	100	99	99	99	99	99
3600	100	100	100	99	99	99	99	99
3800	100	100	100	99	99	99	99	99
4000	100	100	100	99	99	99	99	99
4200	100	100	100	99	99	99	99	99
4400	100	100	100	99	99	99	99	99
4600	100	100	100	99	99	99	99	99
4800	100	100	100	99	99	99	99	99
5000	100	100	100	99	99	99	99	99
5200	100	100	100	99	99	99	99	99
5400	100	100	100	99	99	99	99	99
5600	100	100	100	99	99	99	99	99
5800	100	100	100	99	99	99	99	99
6000	100	100	100	99	99	99	99	99
6200	100	100	100	99	99	99	99	99
6400	100	100	100	99	99	99	99	99
6600	100	100	100	99	99	99	99	99
6800	100	100	100	99	99	99	99	99
7000	100	100	100	99	99	99	99	99
7200	100	100	100	99	99	99	99	99
7400	100	100	100	99	99	99	99	99
7600	100	100	100	99	99	99	99	99
7800	100	100	100	99	99	99	99	99
8000	100	100	100	99	99	99	99	99
8200	100	100	100	99	99	99	99	99
8400	100	100	100	99	99	99	99	99
8600	100	100	100	99	99	99	99	99
8800	100	100	100	99	99	99	99	99
9000	100	100	100	99	99	99	99	99
9200	100	100	100	99	99	99	99	99
9400	100	100	100	99	99	99	99	99
9600	100	100	100	99	99	99	99	99
9800	100	100	100	99	99	99	99	99
10000	100	100	100	99	99	99	99	99

Figure 1 is a line graph showing the percentage of the total sample for each age group across different years. The x-axis represents years from 1970 to 2000, and the y-axis represents the percentage of the total sample, ranging from 0 to 100. The graph shows a general trend of decreasing percentages for younger age groups and increasing percentages for older age groups over time.

Year	0-14	15-24	25-34	35-44	45-54	55-64	65-74	75+
1970	18	15	12	10	8	6	4	2
1975	17	14	11	9	7	5	3	2
1980	16	13	10	8	6	4	3	2
1985	15	12	9	7	5	4	3	2
1990	14	11	8	6	4	3	2	2
1995	13	10	7	5	3	2	1	1
2000	12	9	6	4	2	1	1	1

[illegible]

Les résultats du tableau IV montrent que les compositions comprises à l'invention, à base d'un mélange d'un polyester amorphe à teneur élevée en acide isophthalique et d'un polyester semi-cristallin, qui contiennent une quantité prépondérante de 1,4-cyclohexanediole, se comportent aux UV et à l'humidité de manière qui résistent remarquablement bien au cours du temps, contrairement aux compositions à base de polyester de l'état de la technique.

Ainsi, on voit que les enduits préparés avec les compositions 14 à 16 conservent près de 100% du brillant après 4 000 heures, et même encore 80% après 11200 à 11600 heures.

Par contre, pour les enduits préparés avec les compositions de l'état de la technique, le brillant initial décroît beaucoup plus rapidement au cours du temps.

Ainsi, le brillant initial de l'enduit préparé avec la composition 17 n'est plus que de 50% après 1 000 heures seulement. Il s'agit d'un polyester amorphe dont la teneur en acide isophthalique est élevée, qui est très prise pour ses performances en exposition à l'extérieur.

Les résultats sont encore plus mauvais avec la composition 18 qui contient un polyester amorphe à teneur élevée en acide téréphthalique. Le brillant n'est plus que de 10% de sa valeur initiale après la même exposition de 1 000 heures.

On constate également que l'ajout d'un polyester amorphe à teneur élevée en acide isophthalique ou de polyester semi-cristallin de l'état de la technique, détériore les propriétés de résistance aux intempéries de ce polyester amorphe. Il en est ainsi des compositions 19, 20 et 21. L'enduit obtenu avec la composition 20, qui contient le polyester semi-cristallin de l'exemple 1, base essentiellement sur le 1,4-acide téréphthalique, en mélange avec le polyester amorphe à teneur élevée en acide isophthalique de l'exemple 1, perd son brillant de manière à n'être qu'un tiers de sa valeur initiale après 1 000 heures. Quant au brillant obtenu avec les compositions 19 et 21, qui contiennent le polyester amorphe de l'exemple 1 et le polyester semi-cristallin entièrement aliphatique des exemples 11 et 12, respectivement, ils perdent plus de leur brillant initial après environ 1 000 heures. On voit ainsi que les compositions amorphes à teneur élevée en acide isophthalique et les polyesters semi-cristallins à teneur élevée en 1,4-cyclohexanediole, préparés selon l'invention,

1. The following information is provided for the purpose of the
information provided in the following information for the purpose of the
information provided in the following information for the purpose of the

REVENDICATIONS

1. Composition thermodurcissable en poudre comprenant :
 - a) un poliestre contenant des groupes carboxyle et un agent de réticulation ayant des groupes fonctionnels réagissant avec les groupes carboxyles, caractérisée en ce que les polyesters comprennent :
 - a) un polyester semi-cristallin contenant des groupes carboxyle constituée, par rapport au total des alcools, de 55 à 100 moles% de 1,4-cyclohexanediole et de 3 à 15 moles% d'au moins un autre polyol aliphatique et/ou cycloaliphatique, et, par rapport au total des acides, de 55 à 100 moles% d'un acide aliphatique dicarboxylique saturé à chaîne linéaire ayant de 4 à 16 atomes de carbone et de 0 à 15 moles% d'au moins un autre acide polycarboxylique aliphatique, et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et
 - b) un polyester amorphe contenant des groupes carboxyle constituée, par rapport au total des acides, de 55 à 100 moles% d'acide isophtalique et de 0 à 45 moles% d'au moins un autre acide polycarboxylique aliphatique et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et, par rapport au total des alcools, de 50 à 100 moles% de neopentylglycol et/ou de 1-butyl-3-éthyl-3-propylpropanediol et de 0 à 50 moles% d'au moins un autre polyol aliphatique et/ou cycloaliphatique.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acide dicarboxylique aliphatique saturé à chaîne linéaire entrant dans la composition du polyester semi-cristallin est soit choisi parmi l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimérique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide dodecane et/ou tétracyclododecane, et de préférence l'acide adipique.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que l'acide polycarboxylique entrant dans la composition du polyester semi-cristallin est soit choisi parmi l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide trimellitique, l'acide pyromellitique et/ou anhydride de ces acides.

[illegible][illegible]

On the other hand, while polycrystalline polypropylenes are characterized by a high degree of crystallinity, the presence of a high molecular weight tail in their molar weight distribution is not infrequently observed (24, 25).

Les échantillons sont à une quelconque des réorientations 10° caractérisées en ce que le polyester semi-cristallin en présente une absorption à l'état fond. de $1,4 \times 10^{-2}$ cm²/g. mesurée à 100 μ au thermomètre à plateaux.

Amplifications sont réalisées par des réactions de PCR à haute température en présence de polymériser semi-cristallin à température de fusion élevée de 140°C.

crystallization process of the copolymers. The crystallization time was varied between 10 and 100 days depending on the copolymer composition. The crystallization was done under the temperature of 10 °C in nitrogen atmosphere. After 100 days, the

[illegible]

cyclonexanedicarboxylique, l'acide succinique, l'acide fumarique, l'acide adipique, l'acide pimérique, l'acide phtérique, l'acide azelaïque, l'acide sebacique, l'acide trichlorélique, l'acide pyromellitique et leurs anhydrides seuls ou en mélange.

11. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisées en ce que le polyol entrant dans la composition ou polyester amorphe (b) est choisi parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le propylène glycol, le 1,4-butanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,4-cyclonexanediméthanol, le 1-méthyl-1,3-propanediol, le bisphénol A hydrogène, l'hydroxyvalérate de neopentylglycol, le triméthylolpropane, le triméthylolpropane, le triméthylolpropane, le pentaérythritol et leurs mélanges.
12. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisées en ce que le polyester amorphe (b) présente un indice d'acide de 10 à 100, et de préférence de 30 à 70 mg de KOH/g.
13. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisées en ce que le polyester amorphe (b) possède un poids moléculaire moyen en nombre compris entre 1170 et 11900, de préférence entre 1500 et 850.
14. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisées en ce que le polyester amorphe (b) présente une viscosité à l'état fondu de 1 à 1100 mPa.s mesurée à 20 °C au viscosimètre cone plateau.
15. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisées en ce que le polyester amorphe (b) présente une température de transition vitreuse d'environ 40 à 210 °C.
16. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le mélange des polyesters contient 5 à 95, de préférence 1 à 5 parties en poids de polyester semi-cristallin contenant de 10 à 90, de préférence 15 à 50 de

caractérisées par une teneur en groupes hydroxyle comprise entre 0,5 et 1,5 g/100 g de polymère.

Les compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 sont caractérisées en ce qu'elles contiennent des polyesters de type α,ω -hydroxy acyle.

Les compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 sont caractérisées en ce qu'elles contiennent des trioxolanes.

Les compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 sont caractérisées en ce qu'elles contiennent des polyamides de type α,ω -hydroxy acide.

Les compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 sont caractérisées en ce qu'elles contiennent des polyuréthanes de type α,ω -hydroxy isocyanate.

Les compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 sont caractérisées en ce qu'elles contiennent des polyesters de type α,ω -hydroxy acide, dans lesquels le α est préféré, de 1 à 5 équivalents de groupes hydroxyle existant dans le polyester semi cristallin ou dans le polyester amorphe et le ω est préféré de 1 à 5 équivalents de groupes hydroxyle.

Les compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 sont caractérisées en ce qu'elles contiennent des polyesters de type α,ω -hydroxy acide, dans lesquels le α est préféré, de 1 à 5 équivalents de groupes hydroxyle existant dans le polyester semi cristallin ou dans le polyester amorphe et le ω est préféré de 1 à 5 équivalents de groupes hydroxyle.

Les compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 sont caractérisées en ce qu'elles contiennent des polyesters de type α,ω -hydroxy acide, dans lesquels le α est préféré, de 1 à 5 équivalents de groupes hydroxyle existant dans le polyester semi cristallin ou dans le polyester amorphe et le ω est préféré de 1 à 5 équivalents de groupes hydroxyle.

14. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisées en ce qu'elles contiennent, chaque fois en poids par rapport au poids du polyester, 1 à 100 g d'un ou de deux stabilisants choisis parmi les composés absorbant les rayons ultraviolets et les amines à empêchement stérique.
15. Procédé de revêtement d'un article, de préférence métallique, caractérisé en ce qu'on applique sur ledit article une composition thermodurcissable en poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, par dépôt par pulvérisation au pistolet électrostatique ou triboélectrique ou par dépôt en lit fluide et en ce qu'on fait subir au revêtement ainsi obtenu une cuisson à une température de 110 à 150 °C pendant une durée d'exposition de 1 à 15 minutes.
16. Articles revêtus entièrement ou partiellement par le procédé selon la revendication 15.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PC 96 06 09177

CLASSIFICATION OF THE INVENTION
IPC 6 0090167 00 00905.03

According to International Patent Classification (IPC) the invention falls into the following class (es):

CLASSIFIED SEARCH FIELD

Main and optional search fields (inventive concept) covered by the international search
IPC 6 0090

Documentation searched: other than manual and documentation to the extent that such documentation is included in the results of the

Electronic data have constituted during the international search (name of data base used, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim(s)
A	DATABASE WPI Week 8451 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-315386 XP002010679 & JP 59 197 426 A (TAKEDA CHEMICAL IND KK) , 9 November 1984 see abstract ---	1-11
A	EP 0 365 428 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD) 25 April 1990 see claims 1-8; example 6 ---	1-11
A	WO 91 14745 A (COURTAULDS COATINGS) 3 October 1991 cited in the application see claims 1-29 -----	1-26

☐ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *I* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *K* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 March 1997

Date of mailing of the international search report

26.03.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 8016 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31) (0) 340 2040; Telex 6511 eptnl
Fax (+31) (0) 340 3022

Authorized officer

Decocker, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Indication of patent family members

International Application No.

PCT/BE 96/00127

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members)	Publication date
EP 365428 A	25-04-90	JP 2191680 A	27-07-90
		DE 68913130 D	24-03-94
		DE 68913130 T	16-06-94

WO 9114745 A	03-10-91	AT 138967 T	15-06-96
		AU 656890 B	23-02-95
		AU 7559791 A	21-10-91
		CZ 281153 B	17-07-96
		DE 69120061 D	11-07-96
		DE 69120061 T	02-01-97
		EP 0521992 A	13-01-93
		ES 2088493 T	16-08-96
		GB 2244060 A,B	20-11-91
		PL 166308 B	31-05-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/EE/97/00127

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE INTERNATIONALE
CIB 6 0030167,00 00905/93

Service de la Recherche Internationale de Brevets (RIB) - Bureau de la Recherche Internationale de Brevets (BRIB)

RÉSUMÉ DES DOMAINES ET DES SOUS-DOMAINES DE LA RECHERCHE À PORTÉE

La classification internationale de la recherche internationale de brevets (CIB) est la suivante:
CIB 6 0090

La documentation citée dans ce rapport est la suivante: la documentation citée dans la demande internationale de brevet est la suivante: la documentation citée dans la demande internationale de brevet est la suivante:

Base de données de la recherche internationale de brevets (RIB) - Bureau de la Recherche Internationale de Brevets (BRIB) - Base de données de la recherche internationale de brevets (RIB) - Bureau de la Recherche Internationale de Brevets (BRIB)

C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le titre abrégé et l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Week 8451 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-315386 XP002010679 & JP 59 197 426 A (TAKEDA CHEMICAL IND KK) , 9 Novembre 1984 voir abrégé	1-11
A	EP 0 365 428 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD) 25 Avril 1990 voir revendications 1-8; exemple 6	1-11
A	WO 91 14745 A (COURTAULDS COATINGS) 3 Octobre 1991 cité dans la demande voir revendications 1-29 -----	1-26

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou être pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"F" document antérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

1 Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée: 14 Mars 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale: 26.03.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale: Office Européen des Brevets, P.B. 818, Patentlaan 1, NL-2280 HV Rijswijk, Tel: (+31 70) 340-2040, Ex: (+31 70) 340-3015, Fax: (+31 70) 340-3015

Fonctionnaire autorisé: Decocker, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à la famille de brevets

Recherche internationale

PC1/BE 96/00127

Document en vertu duquel le rapport de recherche a été établi	Date de publication	Membres de la famille de brevets	Date de publication
EP 365428 A	25-04-90	JP 2191680 A	27-07-90
		DE 68913130 D	24-03-94
		DE 68913130 T	16-06-94
WO 9114745 A	03-10-91	AT 138967 T	15-06-96
		AU 656890 B	23-02-95
		AU 7559791 A	21-10-91
		CZ 281153 B	17-07-96
		DE 69120061 D	11-07-96
		DE 69120061 T	02-01-97
		EP 0521992 A	13-01-93
		ES 2088493 T	16-08-96
		GB 2244060 A,B	20-11-91
		PL 166308 B	31-05-95

